

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B08B3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B08B3/08, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-49133 A (Mitsubishi Material Silicon Kabushiki Kaisha), 18 February, 2000 (18.02.00), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 6-216098 A (NTT Electronics Technology Kabushiki Kaisha), 05 August, 1994 (05.08.94), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 2000-91289 A (Hitachi, Ltd.), 31 March, 2000 (31.03.00), Full text & US 6277749 B1	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 July, 2002 (23.07.02)	Date of mailing of the international search report 06 August, 2002 (06.08.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

jp2000049133/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN

ACCESSION NUMBER: 2000-049133 JAPIO

TITLE: METHOD OF CLEANING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

INVENTOR: TAKADA RYOKO; TAKAISHI KAZUNARI; YANAGI SHIGENARI

PATENT ASSIGNEE(S): MITSUBISHI MATERIALS SILICON CORP

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 2000049133	A	20000218	Heisei	H01L021-304

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1998-217148 19980731

ORIGINAL: JP10217148 Heisei

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1998-217148 19980731

SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 2000

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: H01L021-304

SECONDARY: B08B003-08; C11D007-08; C11D007-18; C11D007-60

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove microscopic damages caused by processing a semiconductor substrate, satisfactorily removing fine particles adhered to the surface of the semiconductor substrate, using the reduced number of processes and remove metallic impurity adhered to the surface of the semiconductor substrate.

SOLUTION: After impregnating a semiconductor substrate in a mixture of hydrogen peroxide and ammonium hydroxide and then in dissolved ozone water, the semiconductor substrate is impregnated in a liquid containing hydrofluoric acid at 0.005-0.25 weight%. After this, it is preferably soaked in oxidizing liquid. Organic acid or organic salt at 0.0001 weight% or more is further preferably added to hydrofluoric acid.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-49133

(P2000-49133A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)	
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z	3 B 2 0 1
			6 4 7 A	4 H 0 0 3
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	A	
C 1 1 D 7/08		C 1 1 D 7/08		
	7/18			
		7/18		
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平10-217148

(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社

東京都千代田区大手町一丁目5番1号

(72) 発明者 高田 涼子

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三
菱マテリアルシリコン株式会社内

(72) 発明者 高石 和成

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三
菱マテリアルシリコン株式会社内

(74) 代理人 100085372

弁理士 須田 正義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板を洗浄する方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体基板の加工により生じた微小ダメージを除去し、また半導体基板表面に付着する微粒子を少ない工程数で良好に除去する。半導体基板表面に付着する金属不純物を除去する。

【解決手段】 半導体基板を過酸化水素と水酸化アンモニウムを混合した混合液に浸漬し、更に半導体基板を溶存オゾン水に浸漬した後、この半導体基板を0.005～0.25重量%のフッ酸を含む液に浸漬する。フッ酸を含む液に浸漬した後、酸化液に浸漬することが好ましい。フッ酸に0.0001重量%以上の有機酸又は有機酸塩を加えることが更に好ましい。

(a)

基板の $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$ 液への浸漬

(b)

基板の溶存オゾン水への浸漬

(c)

基板の HF (これに有機酸又は有機酸塩)
を含む液への浸漬

(d)

基板の酸化液への浸漬

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板を過酸化水素と水酸化アンモニウムを混合した混合液に浸漬する工程 (a) と、この混合液に浸漬した半導体基板を溶存オゾン水に浸漬する工程 (b) と、この溶存オゾン水に浸漬した半導体基板を 0.005～0.25 重量% のフッ酸を含む液に浸漬する工程 (c) とを含む半導体基板を洗浄する方法。

【請求項 2】 工程 (c) の後で、半導体基板を酸化液に浸漬する工程 (d) を更に含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 工程 (c) の液がフッ酸に加えて更に 0.0001 重量% 以上の有機酸又は有機酸塩を含む請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】 工程 (c) の有機酸又は有機酸塩がシュウ酸、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸、サリチル酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、安息香酸、アクリル酸、アジピン酸、マロン酸、リンゴ酸、グリコール酸、フタル酸、テレフタル酸、ピメリン酸及びフマル酸からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の有機酸又はその塩である請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】 工程 (d) の酸化液が溶存オゾン水溶液、過酸化水素水又は硝酸である請求項 2 ないし 4 いずれか記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はシリコンウェーハのような半導体基板の表面を洗浄する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種の半導体基板の表面には、その製造工程中に金属不純物や粒径が 1 μm 以下の微粒子、有機物等が付着し、かつ加工ダメージが形成される。半導体デバイスの高集積化、高機能化に伴って、半導体基板の表面がこれらの金属不純物や微粒子、有機物で汚染されておらず、かつ加工ダメージがないことが益々要求され、そのための半導体基板の洗浄技術は半導体デバイス技術全体の中で極めて重要なものとなってきている。

【0003】 従来の半導体基板の洗浄方法として、過酸化水素と水酸化アンモニウムの SC1 溶液と、過酸化水素と希塩酸の SC2 溶液を用いた RCA 洗浄法が知られている。この RCA 洗浄法では、先ず半導体基板を SC1 溶液に浸漬して、この溶液の酸性及びアルカリ性の性質により基板から微粒子及び有機物を除去する。即ち、この SC1 溶液中では酸化と還元との両反応が同時に行われ、アンモニアによる還元と過酸化水素による酸化が同一槽で競合して起こり、同時に水酸化アンモニウム溶液のエッチング作用によって微粒子及び有機物を基板表面からリフトオフすることにより除去する。また半導体基板の加工により生じた機械的な微小ダメージを除去

する。次いで半導体基板をフッ酸水溶液に浸漬して基板表面の自然酸化膜を除去した後、この半導体基板を SC2 溶液の酸性溶液に浸漬して、SC1 溶液で不溶のアルカリイオンや金属不純物を除去する。このため、RCA 洗浄は水酸化アンモニウム溶液のエッチング作用により清浄化された基板表面を酸性溶液の洗浄によって再清浄化することになる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 RCA 洗浄における金属不純物の除去効率を上げる方法として、水酸化アンモニウム溶液中に金属を捕捉する錯化剤を添加する方法が開示されている（特開平 10-12584）。しかしこの方法では、錯化剤を添加した水酸化アンモニウム溶液に過酸化水素水を加えると、過酸化水素水の酸化力により錯化剤自身が分解してしまい、その効力が低下するという問題がある。本発明の目的は、半導体基板の加工により生じた微小ダメージを除去し、また半導体基板表面に付着する微粒子を少ない工程数で良好に除去する半導体基板を洗浄する方法を提供することにある。本発明の別の目的は、半導体基板表面に付着する金属不純物を良好に除去する半導体基板を洗浄する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 に係る発明は、図 1 に示すように半導体基板を過酸化水素と水酸化アンモニウムを混合した混合液に浸漬する工程 (a) と、この混合液に浸漬した半導体基板を溶存オゾン水に浸漬する工程 (b) と、この溶存オゾン水に浸漬した半導体基板を 0.005～0.25 重量% のフッ酸を含む液に浸漬する工程 (c) とを含む半導体基板を洗浄する方法である。半導体基板表面に微粒子、有機物及び金属不純物が付着し加工ダメージが形成されている場合に、半導体基板を過酸化水素と水酸化アンモニウムを混合した混合液に浸漬すると、酸化と還元との両反応が同時に行われ、アンモニアによる還元と過酸化水素による酸化が同一槽で競合して起こり、同時に水酸化アンモニウム溶液のエッチング作用によって微粒子及び有機物が基板表面から除去され、かつ半導体基板の加工により生じた微小ダメージが除去される。続いて溶存オゾン水に基板を浸漬することにより、基板の酸化が行われ、次のフッ酸による還元処理を効果的に行うことができる。即ち、半導体基板をフッ酸を含む液中に浸漬すると、基板の表面に形成されていた自然酸化膜が除去され、自然酸化膜上の微粒子及び金属不純物、並びに自然酸化膜中に含まれた金属不純物がフッ酸を含む液中に移行するが、溶存オゾン水で基板の酸化処理を十分に行っておくと、微粒子が基板表面から離脱し易くなる。またフッ酸により自然酸化膜の除去とともに、自然酸化膜中の金属不純物をも洗浄することもできる。

【0006】 請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発

明であって、工程(c)の後で、半導体基板を酸化液に浸漬する工程(d)を更に含む方法である。半導体基板を酸化液に浸漬すると、基板表面に酸化膜が形成され、この酸化膜の形成により酸化液から取出した基板表面への空気中の微粒子の付着が防止される。工程(c)の液が有機酸又は有機酸塩を含む場合には、金属不純物を錯化しないで基板表面に付着していた有機酸又は有機物を分解除去する。請求項3に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、工程(c)の液がフッ酸に加えて更に0.0001重量%以上の有機酸又は有機酸塩を含む方法である。フッ酸に加えて有機酸又は有機酸塩を含む液に半導体基板を浸漬すると、この液は酸性溶液であるため、基板表面、金属不純物周囲及び微粒子周囲はそれぞれマイナスに荷電される。基板の表面電位と、金属不純物及び微粒子の各表面電位が同一のため、金属不純物及び微粒子は基板に対して反発する作用を生じ、基板から液中に移行する。液中に移行した金属不純物は有機酸の分子と錯体形成する。この金属錯塩の錯イオンも基板の表面電位と同じマイナスである。この結果、液中に移行した、それぞれマイナスに荷電された微粒子及び金属錯体は、表面電位がマイナスである基板には再付着せず、半導体基板表面に付着していた金属不純物及び微粒子の双方が良好に除去される。

【0007】請求項4に係る発明は、請求項3に係る発明であって、工程(c)の有機酸又は有機酸塩がシュウ酸、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸、サリチル酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、安息香酸、アクリル酸、アジピン酸、マロン酸、リンゴ酸、グリコール酸、フタル酸、テレフタル酸、ピメリン酸及びフマル酸からなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機酸又はその塩である方法である。上記列挙した有機酸又は有機酸塩は基板を汚染する不純物の金属イオンの錯化作用がある。請求項5に係る発明は、請求項2ないし4いずれかに係る発明であって、工程(d)の酸化液が溶存オゾン水溶液、過酸化水素水又は硝酸である洗浄方法である。上記列挙した酸化液は基板表面の酸化膜の形成及び基板に付着した有機酸又は有機物の分解除去作用がある。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施の形態の洗浄方法は、図1に示すように半導体基板を過酸化水素と水酸化アンモニウムを混合した混合液に浸漬する工程

(a)と、この混合液に浸漬した半導体基板を溶存オゾン水でリンスする工程(b)と、この溶存オゾン水でリンスした半導体基板を0.005~0.25重量%のフッ酸を含む液に浸漬する工程(c)と、このフッ酸を含む液に浸漬した半導体基板を酸化液に浸漬する工程

(d)とを含む。上記工程(a)で用いられる混合液は

過酸化水素(H_2O_2)と水酸化アンモニウム(NH_4OH)との混合液であって、RCA洗浄法で使用されるSC1溶液に相当する溶液である。この混合液は前述したように、微粒子、有機物及び半導体基板の加工により生じた微小ダメージの除去作用がある。上記工程(b)で用いられる溶存オゾン水溶液のオゾン濃度は0.5ppm以上であることが好ましい。0.5ppm未満であると基板の酸化が不十分であり、工程(c)において微粒子が基板表面から離脱しにくくなる。純水へのオゾンの溶解限界は約25ppmであるため、溶存オゾン水溶液のオゾン濃度は2~25ppmがより好ましく、2~10ppmが更に好ましい。

【0009】上記工程(c)で用いられる液中のフッ酸の濃度は0.005~0.25重量%である。特に0.005~0.10重量%が好ましく、0.05~0.10重量%が更に好ましい。0.005重量%未満では、半導体基板表面の自然酸化膜の剥離作用に乏しく、また0.25重量%を越えると、この液が強酸となり微粒子の表面電位がプラスになり、微粒子が基板表面に再付着するようになる。また有機酸又は有機酸塩を加えた場合に、液中の有機酸の解離が抑制され、その錯化作用が低下する。

【0010】この工程(c)で用いられる液に加える有機酸又は有機酸塩の種類及びその濃度は、除去しようとする金属不純物の種類に応じて決められる。この工程の液中の有機酸又は有機酸塩の濃度は0.0001重量%以上である。好ましくは0.003~10重量%である。0.0001重量%未満では基板表面から遊離した金属不純物イオンの錯化作用が十分でない不具合がある。上記有機酸又は有機酸塩としては、シュウ酸、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、酒石酸、サリチル酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、安息香酸、アクリル酸、アジピン酸、マロン酸、リンゴ酸、グリコール酸、フタル酸、テレフタル酸、ピメリン酸及びフマル酸等の有機酸又はその塩が挙げられる。金属不純物を構成する金属元素に応じて、上記有機酸又はその塩が適宜選定される。工程(d)の酸化液としては、溶存オゾン水溶液、過酸化水素水又は硝酸が挙げられる。この中で溶存オゾン水溶液が高純度であるうえ、低濃度で酸化力に富み、入手しやすいため好ましい。この溶存オゾン水溶液のオゾン濃度は0.5ppm以上であることが好ましい。0.5ppm未満であると基板表面に親水性の酸化膜を形成することが困難となり、また基板表面に付着していた有機酸や有機物の分解除去作用が低下する。純水へのオゾンの溶解限界は約25ppmであるため、溶存オゾン水溶液のオゾン濃度は2~25ppmがより好ましい。

【0011】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。

＜実施例1＞通常の研磨工程を経た未洗浄のシリコンウェーハを下記の条件にて洗浄処理した。工程（a）として、上記シリコンウェーハをSC1溶液（ $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2(30\%):\text{NH}_4\text{OH}(29\%)=5:1:0.5$ の混合液）に浸漬し、80℃で10分間処理した。次いで工程（b）として、このシリコンウェーハをオゾン濃度が5ppmの室温の溶存オゾン水に10分間浸漬した。次に工程

（c）として、純水に対してフッ酸を0.05重量%添加した液に有機酸としてクエン酸を0.06重%混合した液を用意し、この室温の液に上記溶存オゾン水に浸漬していたシリコンウェーハを5分間浸漬した。次に工程（d）として、このシリコンウェーハをオゾン濃度が5ppmの室温の溶存オゾン水溶液に10分間浸漬した。

【0012】＜比較例1＞従来のRCA洗浄法を比較例1の洗浄法として採用した。即ち、実施例1と同様に通常の研磨工程を経た未洗浄のシリコンウェーハをSC1溶液（ $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2(30\%):\text{NH}_4\text{OH}(29\%)=5:1:0.5$ の混合液）に浸漬し、80℃で10分間処理した後、このシリコンウェーハを超純水で10分間リンスした。次にこのシリコンウェーハを $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}(49\%)=50:1$ の混合液に15秒間浸漬し、更に超純水でリンスした。続いてリンスしたシリコンウェーハをSC2溶液（ $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2(30\%):\text{HCl}(37\%)=6:1:1$ の混合液）に浸漬し、80℃に熱し、80℃で10分間処理*

した。その後このシリコンウェーハを超純水で10分間リンスした。

【0013】＜比較試験と評価＞実施例1と比較例1のそれぞれ洗浄した後のシリコンウェーハ表面の残留した粒径が $0.12\mu\text{m}$ 以上の大きさの微粒子の数をパーティクルカウンタでカウントすることにより、ウェーハ上の残留した微粒子の数を算出した。その結果を図2に示す。図2から明らかなように、実施例1の方法で洗浄されたウェーハに残留した微粒子の数は29個と少なかった。これに対して比較例1の方法で洗浄されたウェーハに残留した微粒子の数は420個と極めて多かった。このことから、実施例1の洗浄方法は比較例1の洗浄方法より微粒子を良く洗浄することが判明した。

【0014】

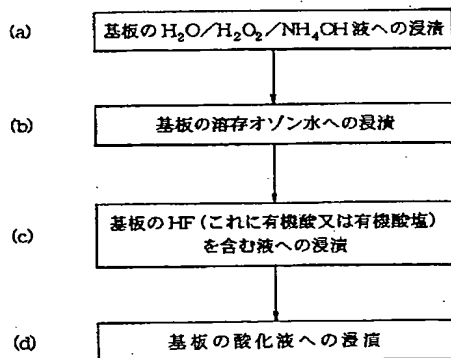
【発明の効果】以上述べたように、本発明の洗浄方法では、半導体基板を過酸化水素と水酸化アンモニウムの混合液に浸漬し、更に溶存オゾン水に浸漬した後、フッ酸を含む液に浸漬することにより、半導体基板から加工ダマージを除去し、また半導体基板表面に付着する微粒子を良好に除去することができる。特にフッ酸を含む液に有機酸又は有機酸塩を添加することにより、基板表面に付着する金属不純物をも良好に除去することができる。

【図面の簡単な説明】

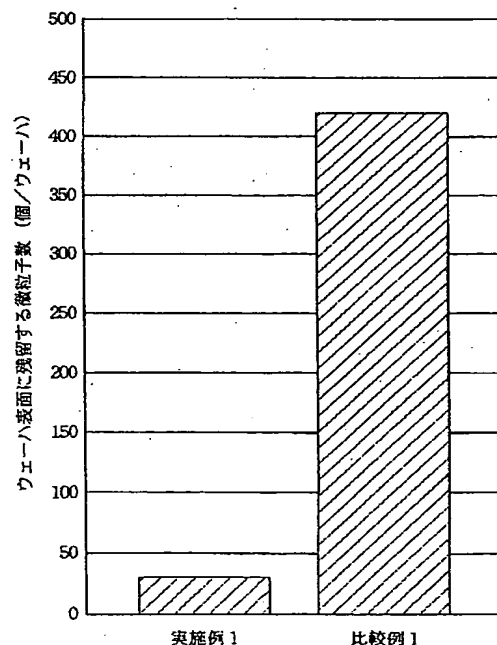
【図1】本発明の実施の形態の洗浄工程を示す図。

【図2】実施例1と比較例1の洗浄後のシリコンウェーハ表面に残留した微粒子の数を示す図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C11D 7/60

識別記号

FI

C11D 7/60

テ-マコ-ト (参考)

(72) 発明者 柳 繁成

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三
菱マテリアル株式会社内Fターム (参考) 3B201 AA03 AB01 BB01 BB92 BB96
4H003 BA12 DA15 DC02 EA05 EA23
EA31 EB07 EB08 ED02 EE03
EE04